



(19) **SU** ⁽¹¹⁾ **1 721 997** ⁽¹³⁾ **A1**
(51) МПК⁶ **С 03 В 37/023**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО
ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ
СССР**

(21), (22) Заявка: 4808458/33, 02.04.1980

(44) Дата публикации: 20.06.1986

(56) Ссылки: Битров А.М., Бейдалов П.М. и др.
Волоконные световоды среднего ИК-диапазона
на основе As-S и As-Se с оптическими
потерями менее 1 дБ/м, Квантовая
электроника, 1983, т.10, № 9, с.1906-1907.

(71) Заявитель:
Институт химии высокоэнергетических веществ АН
СССР

(72) Изобретатели: Давыдов Г.Г.,
Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В., Сидоркин
Г.Е., Колпешников В.П., Шипунов В.А.

(54) СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВОЛОКОННОГО ИК-СВЕТОВОДА

(57)

Исполнение: приборостроение.
Сущность изобретения: сплавляют при
580-650°C высокоэнергетические мышьяк, серу и
селен в вакуумированной кварцевой ампуле в
течение 8-10 ч. Мышьяк и серу вводят

моносульфидом мышьяка, предварительно
очищенным вакуумной дистилляцией с
удельной скоростью испарения
(0,8-1,0) $\cdot 10^{-3}$ г/см²·с. Вытягивают из
расплава полученного халькогенидного
стекла световода, 1 табл.

BEST AVAILABLE COPY

1 A 7 6 6 1 2 7 1 N S

SU 1 7 2 1 9 9 7 A 1



(19) **SU** (11) **1 721 997** (13) **A1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 03 B 37/023**

STATE COMMITTEE
FOR INVENTIONS AND DISCOVERIES

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 4808456/33, 02.04.1990

(48) Date of publication: 20.06.1996

(71) Applicant:
Institut khimii vysokochistyykh veshchestv AN
SSSR

(72) Inventor: Derjstiy G.G.,
Churbanov M.F., Stetschikov I.V., Shopatkin
G.E., Kolpashnikov V.P., Shipunov V.A.

(54) **METHOD OF FIBERGLASS IR LIGHT PIPE PRODUCTION**

(57) **Abstract:**

FIELD: Instrument-making industry, electronics and optical equipment. **SUBSTANCE:** highly purified arsenic, sulfur and selenium are melted together under temperature of 550 - 650 C in vacuumized quartz tube for 8 - 10 hours. Arsenic and sulfur are introduced in

the form of monosulfide of arsenic, that is preliminary purified by vacuum distillation with specific speed of evaporation of $(0.8 - 1.0) \times 10^{-3}$ g/cm² s. Light pipe is drawn from molten bath of produced chalcogenide glass. **EFFECT:** decreased optical losses in light pipe. 1 tbl

BEST AVAILABLE COPY

1 A 7 6 6 1 2 7 1 U S

S U 1 7 2 1 9 9 7 A 1

Наиболее относится к оптической технике в частности к способам изготовления волоконных ИК-световодов, перспективных для передачи энергии излучения лазеров, особенно в лазерной хирургии, в приборах для технической диагностики электронных устройств и энергетических транспортных средств.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ изготовления волоконного ИК-световода путем сплавления стекол мышьяковистых мышьяка, селена и мышьяка в вакуумированной кварцевой ампуле при 750-800°C в течение 8-10 ч и последующего вытягивания световода из расплава полученного халькогенидного стекла.

Оптические потери в световоде в области спектра 2-8 мкм составляют 400-1000 дБ/км.

Надотатков способе являются существенно высокие оптические потери.

Цель изобретения снижение оптических потерь в световоде.

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе изготовления волоконного ИК-световода путем сплавления мышьяковистых мышьяка, селена и мышьяка в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 8-10 ч и последующего вытягивания из расплава полученного халькогенидного стекла световода, мышьяк и селен вводят моносульфидами мышьяка, предварительно очищенным вакуумной дистилляцией с удельной скоростью испарения $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$, в сплавление вводят при 550-650°C.

Минимальные оптические потери в световоде, полученном предлагаемым способом в диапазоне длин волн 2-8 мкм, составляют 40-100 дБ/км.

Очищен вакуумной дистилляцией с удельной скоростью испарения $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ позволяет эффективно очищать моносульфид мышьяка от гетерофазных микропримесей, водород- и водородсодержащих примесей (H_2S , H_2O , As_2S_3 , CO_2 и др.). Удельная скорость испарения $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$, температура 550-650°C, при которой вводят сплавление, была подобрана экспериментально и, как показал опыт, являются наиболее оптимальными для достижения цели изобретения.

При скорости испарения менее $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ моносульфид мышьяка переходит в твердое вещество, которое в этом случае переходит в режим сублимации. Очищен моносульфида мышьяка сублимацией малоэффективна. Минимальные оптические потери в световоде, изготовленном с использованием моносульфида мышьяка, очищенного вакуумной перегонкой с удельной скоростью испарения менее $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$, составляют 400-600 дБ/км на длинах волн 2-8 мкм. Перегонка моносульфида мышьяка со скоростью испарения более $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ также малоэффективна из-за повышения браковочной при дистилляции. Оптические потери в световоде, изготовленном с использованием моносульфида мышьяка, очищенного дистилляцией, со скоростью испарения более $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$, составляет

400 дБ/км в области длин волн 2-8 мкм.

При температуре сплавления стекла менее 550°C затрудняется гомогенизация расплава, стекло из-за его высокой вязкости получается неоднородным по составу, что приводит к возрастанию нежелательного поглощения из-за рассеяния излучения во всем спектральном диапазоне пропускания. Это в свою очередь приводит к увеличению оптических потерь до 3000-5000 дБ/км на длинах волн 2-8 мкм. При температуре сплавления более 850°C наблюдается заметное возрастание интенсивности примесного поглощения водородсодержащих примесей (ОН и SH групп) на длинах волн 2,7; 4,02 и 6,3 мкм (оптические потери в световоде на таких длинах волн в этом случае составляют более 3000 дБ/км), что ограничивает область применения таких световодов, например, для передачи энергии JAG:Er³⁺ ($\lambda = 2,94 \text{ мкм}$), HF-, DF-, CO-лазеров.

Пример 1. В ампулу из высокоочищенного кварцевого стекла помещают 800 г моносульфида мышьяка, который очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ и отбирают 540 г дистиллята. К очищенному моносульфиду мышьяка добавляют 81 г селена, т.е. ее количество, необходимое для получения стеклообразующего состава As_2S_3 . Указанную смесь сплавляют при 550°C в течение 10 ч в вакуумированной оптической ампуле из высокоочищенного кварцевого стекла в течение 8 ч. Из полученного расплава вытягивают волоконный световод. Оптические потери в световоде определяют ИК-спектроскопическим методом области.

Минимальные оптические потери в световоде составляют 44 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 2. Условия опыта, как в примере 1, только As_4S_4 очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$. Минимальные оптические потери в световоде составляют 100 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 3. Условия опыта, как в примере 1, только As_4S_4 очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения $0,8 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$. Минимальные оптические потери в световоде составляют 270 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 4. Условия опыта, как в примере 1, только As_4S_4 очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$. Перегонка переходит в режим сублимации. Минимальные оптические потери в световоде составляют 500 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 5. Условия опыта, как в примере 1, только As_4S_4 очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$. Минимальные оптические потери в световоде составляют 400 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 6. Условия опыта как в примере 1, только смесь $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}$ нагревают до 650°C. Минимальные оптические потери в световоде составляют 88 дБ/км в области 2-8 мкм.

Пример 7. Условия опыта, как в примере 1, только смесь $\text{As}_4\text{S}_4 + \text{S}$ нагревают до 540°C. Получают стекло неоднородное по составу. Минимальные оптические потери в световоде в диапазоне длин волн 2-8 мкм составляют 3000 дБ/км.

Пример 8. Условия опыта, как в примере 1, только смесь $As_4S_4 + S$ нагревают до $680^\circ C$. Возрастают оптические потери на длинах волн 2,7; 4,05; 6,3 мкм до 3000 дБ/км. Минимальные оптические потери составляют 200 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 9. В ампулу из высококачественного кварцевого стекла помещают 800 г As_4S_4 , который очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения $0,9 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с и отбирают 540 г дистиллята As_4S_4 в качестве очищенного продукта. К очищенному продукту добавляют 200 г селена, т.е. его количество, необходимое для получения стеклобразующего состава $As_4S_4Se_2$. Указанную смесь сплавляют при $550^\circ C$ в вакуумированной отпаянной ампуле из высококачественного кварцевого стекла. Из полученного расплава вытягивают волоконный световод. Минимальные оптические потери в световоде определяют ИК-спектрометрией методом облучения. Минимальные оптические потери в световоде составляют 78 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 10. Условия опыта, как в примере 9, только As_4S_4 очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения $1,0 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с. Минимальные оптические потери составляют 93 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 11. Условия опыта, как в примере 9, только As_4S_4 очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения $0,8 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с. Минимальные оптические потери в световоде составляют 320 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 12. Условия опыта, как в примере 9, только As_4S_4 очищают вакуумной перегонкой со скоростью испарения $1,1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с. Минимальные оптические потери в световоде составляют 620 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 13. Условия опыта, как в примере 9, только смесь $As_4S_4 + S$ нагревают до $650^\circ C$. Минимальные оптические потери в световоде составляют 84 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Пример 14. Условия опыта, как в примере

9, только смесь $As_4S_4 + S$ нагревают до $540^\circ C$. Получают стекло, неоднородное по составу. Минимальные оптические потери в световоде в диапазоне 2-8 мкм составляют 7000 дБ/км.

Пример 15. Условия опыта, как в примере 9, только смесь $As_4S_4 + S$ нагревают до $600^\circ C$. Наблюдается возрастание оптических потерь на длинах волн 2,7; 4,05 и 6,3 мкм до 4500 дБ/км. Минимальные оптические потери составляют 380 дБ/км в диапазоне 2-8 мкм.

Данные примеров сведены в таблицу.

Из таблицы видно, что световоды с минимальными оптическими потерями 40-100 дБ/км в области длин волн 2-8 мкм получают в том случае, когда предварительно моноксульфид мышьяка очищают вакуумной дистилляцией со скоростью испарения $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$ г/см²·с и сплавляют стекла вадут при $550-650^\circ C$ (см. примеры 1,2,9,10,13). При очистке As_4S_4 вакуумной перегонкой с удельной скоростью испарения ниже $0,8 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с или выше $1,0 \cdot 10^{-3}$ г/см²·с оптические потери в световоде резко возрастают (см. примеры 3,4,5,11,12). Синтез стекла при температурах ниже $550^\circ C$ и выше $650^\circ C$ также ведет к резкому повышению оптических потерь (см. примеры 7,8,14,15).

В сравнении с прототипом предлагаемый способ позволяет снизить оптические потери в световоде с 400-1000 дБ/км до 40-100 дБ/км в области спектра 2-8 мкм. ТТТ1

Формула изобретения:

Способ изготовления волоконного ИК-световода путем сплавления высококачественных мышьяка, серы и селена в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 8-10 ч и последующего вытягивания из расплава полученного халькогенидного стекла световода, отличающийся тем, что, с целью снижения оптических потерь в световоде, мышьяк и серу вводят моноксульфитом мышьяка, предварительно очищенным вакуумной дистилляцией с удельной скоростью испарения $(0,8-1,0) \cdot 10^{-3}$ г/см²·с, а сплавление вадут при $550-650^\circ C$.

Условия получения халькогенидных стекол систем As-S
и As-S-Se и достигнутые минимальные оптические потери
в световодах

Состав стекла	Удельная скорость дистилля- ции г/см ² .с	Температу- ра синтеза стекла, °C	Минимальные оптические потери в диапазоне 2-8 мкм, дБ/км
1 As ₂ S ₃	0,9 · 10 ⁻³	550	46
2 As ₂ S ₃	1,0 · 10 ⁻³	550	100
3 As ₂ S ₃	0,8 · 10 ⁻³	550	270
4 As ₂ S ₃	0,7 · 10 ⁻³	550	500
5 As ₂ S ₃	1,1 · 10 ⁻³	550	400
6 As ₂ S ₃	0,9 · 10 ⁻³	650	88
7 As ₂ S ₃	0,9 · 10 ⁻³	560	3000
8 As ₂ S ₃	0,9 · 10 ⁻³	660	200
9 As ₄ S ₆ Se ₂	0,9 · 10 ⁻³	550	76
10 As ₄ S ₆ Se ₂	1,0 · 10 ⁻³	550	93
11 As ₄ S ₆ Se ₂	0,8 · 10 ⁻³	550	320
12 As ₄ S ₆ Se ₂	1,1 · 10 ⁻³	550	520
13 As ₄ S ₆ Se ₂	0,9 · 10 ⁻³	650	84
14 As ₄ S ₆ Se ₂	0,9 · 10 ⁻³	540	7000
15 As ₄ S ₆ Se ₂	0,9 · 10 ⁻³	660	380

BEST AVAILABLE COPY

1 A 7 6 6 1 2 7 1 U S

8 U 1 7 2 1 0 9 7 A 1